

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 31/20

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 15 666 A 1

11

**Offenlegungsschrift 27 15 666**

21

Aktenzeichen:

P 27 15 666.7

22

Anmeldetag:

7. 4. 77

43

Offenlegungstag:

12. 10. 78

31

Unionspriorität:

32

33

31

—

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Äthylenglykol

71

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Freudenberger, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 6239 Driedenbergen;  
Wunder, Friedrich, Dipl.-Chem. Dr., 6093 Flörsheim

DE 27 15 666 A 1

Aktenzeichen:

HOE 77 /F 071

Datum: 6. April 1977

Dr. MA/K

Verfahren zur Herstellung von ÄthylenglykolAnsprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Äthylenglykol aus Glykolsäure, dadurch gekennzeichnet, daß Glykolsäure und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators umgesetzt werden, der entweder 1. ein Platinmetall der Gruppe VIII und/oder eine seiner Verbindungen im Gemisch mit einem Element der Gruppe VII b und/oder einer seiner Verbindungen  
  
oder 2. ein Platinmetall der Gruppe VIII und/oder eine seiner Verbindungen im Gemisch mit einem Element der Gruppe Ib und/oder einer seiner Verbindungen  
  
oder 3. ein Element der Gruppe VIIb und/oder eine seiner Verbindungen im Gemisch mit einem Element der Gruppe Ib und/oder einer seiner Verbindungen  
  
oder 4. ein Platinmetall der Gruppe VIII und/oder eine seiner Verbindungen im Gemisch mit sowohl einem Element der Gruppe VIIb und/oder einer seiner Verbindungen als auch einem Element der Gruppe Ib und/oder einer seiner Verbindungen enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente der Gruppe VIIb Rhenium oder eine seiner Verbindungen, als Platinmetallkomponente der Gruppe VIII Ruthenium, Palladium oder Platin oder eine seiner Verbindungen, und als Komponente der Gruppe Ib Gold oder Silber oder eine seiner Verbindungen eingesetzt wird.

809841/0453

ORIGINAL INSPECTED

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als Komponente der Gruppe VIIb Rhenium oder eine seiner Verbindungen, als Komponente der Gruppe Ib Silber oder eine seiner Verbindungen und als Komponente der Gruppe VIII Palladium oder eine seiner Verbindungen enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen der Elemente der Gruppen VIII, VIIb und Ib die Oxide, Oxid-Hydrate, Carboxylate, Chelate von 1.3 - Diketoverbindungen, Nitrate, Carbonate oder Boride eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf einen Träger aufgebracht ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Träger ein Silikoacetat eines zweiwertigen Elements eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Silikoacetat von Magnesium, Calcium, Nickel, Cobalt, Zink, Cadmium, Strontium oder Mangan eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den Silikoacetatträger durch Behandlung eines Metallsilikats mit Essigsäure herstellt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur zwischen 50 und 300°C liegt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsdruck zwischen 50 bis 500 bar liegt.
11. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktiven Komponenten des Hydrierkatalysators als Lösungen in Carbonsäure, Wasser, Aceton, Methanol oder

Methylenchlorid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) auf den Träger aufgebracht werden..

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die katalytisch aktiven Komponenten in essigsaurer Lösung auf einen Träger aufbringt und dann die Essigsäure durch Trocknen bei höheren Temperaturen im Vakuum oder bei Normaldruck entfernt und anschließend den Katalysator in der Gas- oder Flüssigphase bei Temperaturen von 15 bis 200°C mit Reduktionsmitteln behandelt.

Verfahren zur Herstellung von Äthylenglykol

Gegenstand der Erfindung ist ein einstufiges katalytisches Verfahren zur Herstellung von Äthylenglykol aus Glykolsäure. Äthylenglykol dient beispielsweise als Vorprodukt zur Herstellung von Polyesterfasern. Dabei wird Glykol mit Terephthalsäure zu Polyäthylenterephthalat umgesetzt.

Verfahren zur Herstellung von Äthylenglykol sind bereits bekannt. Insbesondere wurde auch die Herstellung von Äthylenglykol aus Glykolsäure bereits beschrieben. Typisches Kennzeichen der Mehrzahl dieser älteren Verfahren ist die Tatsache, daß Glykolsäure hierbei entweder zunächst verestert und der Ester dann hydrogenolysiert wird oder daß Glykolsäure im Gemisch mit Alkoholen hydrogenolysiert wird. Das heißt, es wird nicht Glykolsäure selbst, sondern ihre - ggf. in situ gebildeten - Ester oder die in situ als Nebenprodukt entstehenden Polyglykoxide als eigentliche Einsatzprodukte einer Hydrogenolyse zum Diol unterzogen. Diese im Prinzip auch von anderen Säuren bereits bekannte Methode zur Umwandlung reiner oder substituierter Carbonsäuren in einen Alkohol ist umständlich und durch die lediglich zur Veresterung der Glykolsäure benötigten Alkohole sowohl mit Ballast behaftet als auch sehr unwirtschaftlich, da diese Veresterung eine starke Neigung zur Nebenproduktbildung (Verätherung, Polymerenbildung) hat.

In einigen weiteren Veröffentlichungen wird auch die direkte Hydrogenolyse von Glykolsäure unter Verwendung von Rutheniumkatalysatoren beschrieben. Als nachteilig erweist sich hierbei vor allem, daß akzeptable Ausbeuten (max. 83 %) nur bei sehr hohen Drucken (700 - 800 atm.) erreicht werden, was die technische Beherrschung dieser Verfahren sehr erschwert. Niedrigere Drucke (55 - 78 atm.) ergeben sehr viel schlechtere Ausbeuten (40 %).

Andere Katalysatoren, speziell solche auf Basis Palladium und Platin, wurden als völlig unwirksam beschrieben, und zwar auch

unter noch wesentlich drastischeren Reaktionsbedingungen als sie bei Rutheniumkatalysatoren notwendig sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Äthylenglykol aus Glykolsäure, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Glykolsäure und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators umgesetzt werden, der entweder 1. ein Platinmetall der Gruppe VIII und/oder eine seiner Verbindungen im Gemisch mit einem Element der Gruppe VIIb und/oder einer seiner Verbindungen

oder 2. ein Platinmetall der Gruppe VIII und/oder eine seiner Verbindungen im Gemisch mit einem Element der Gruppe Ib und/oder einer seiner Verbindungen

oder 3. ein Element der Gruppe VIIb und/oder eine seiner Verbindungen im Gemisch mit einem Element der Gruppe Ib und/oder einer seiner Verbindungen

oder 4. ein Platinmetall der Gruppe VIII und/oder eine seiner Verbindungen im Gemisch mit sowohl einem Element der Gruppe VIIb und/oder einer seiner Verbindungen als auch einem Element der Gruppe Ib und/oder einer seiner Verbindungen enthält.

Unter "Platinmetallen der Gruppe VIII" werden die Elemente Ruthenium, Rhodium, Palladium Osmium, Iridium und Platin verstanden. Die Gruppe VIIb besteht aus den Elementen Mangan, Technetium und Rhenium. Die Gruppe Ib enthält die Elemente Kupfer, Silber und Gold.

Überraschenderweise werden - auch mit den früher als ineffektiv bezeichneten Katalysatoren auf Basis Palladium und Platin - ausgezeichnete Ausbeuten bei nahezu quantitativen Umsätzen erzielt. Außerdem ist überraschend, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren eine im Vergleich zu den älteren Verfahren deutliche Absenkung der Reaktionsdrucke möglich ist und dies - bei wiederum sehr guter Leistung - auch mit Ruthenium enthaltenden Katalysatoren.

809841/0453

2715666

Das Verfahren zeichnet sich insbesondere durch die Tatsache aus, daß es praktisch keine Nebenprodukte liefert. Insbesondere wird Äthylenglykol trotz der ausgezeichneten Hydrieraktivität der Katalysatoren praktisch nicht zu flüssigen oder gasförmigen Nebenprodukten, wie z.B. Äthanol oder Äthan hydriert.

Somit liegt ein technisch einfaches, sehr selektiv arbeitendes und sehr wirtschaftliches neues Verfahren zur Herstellung von Äthylenglykol vor.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren enthalten Elemente oder Verbindungen von Elementen aus jeweils mindestens zwei der Gruppen VIII', VIIb und Ib des Periodensystems (Gruppe VIII' = Gruppe VIII außer Eisen, Kobalt, Nickel), inklusive Mischungen von Elementen der einen Gruppe mit Verbindungen von Elementen der anderen Gruppe oder Gruppen. Geeignet sind vor allem Mangan, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Gold und Silber oder deren Verbindungen. Besonders bevorzugt sind Palladium, Platin, Ruthenium, Rhenium, Gold und Silber und deren Verbindungen. Als Kombinationen sind besonders geeignet: Palladium/Rhenium, Palladium/Silber, Ruthenium/Rhenium, Palladium/Gold, Rhenium/Silber, Platin/Rhenium, sowie Palladium/Rhenium/Silber, und zwar sämtlich als Elemente und/oder Verbindungen.

Überraschend ist die Tatsache, daß durch eine einfache Kombination von Elementen der Gruppe VIIb oder deren Verbindungen mit Elementen der Gruppe Ib oder deren Verbindungen bzw. mit Platinmetallen der Gruppe VIII oder deren Verbindungen eine Selektivität bei der Bildung von Äthylenglykol erreicht werden kann, wie sie mit den Elementen aus einer Gruppe allein oder deren Verbindungen, insbesondere mit Silber oder Rhenium einzeln, aber auch mit Palladium, Platin oder Ruthenium einzeln unter derart relativ milden Bedingungen nicht erzielt wird.

Darüber hinaus war nicht zu erwarten, daß praktisch quanti-

809841/0453

tative Umsätze an Glykolsäure erzielt werden können, ohne daß die Aktivität der Katalysatoren bei längerem, kontinuierlichen Dauerbetrieb oder wiederholtem Einsatz merklich nachläßt. Die erfindungsgemäße Kombination der Elemente hat daher auch einen großen stabilisierenden Effekt und erhöht die Lebensdauer der Katalysatoren, insbesondere verglichen mit den in der älteren Literatur beschriebenen reinen Rutheniumkatalysatoren.

Dies ist für den technischen Dauerbetrieb von entscheidender Bedeutung und bedingt ebenfalls die Überlegenheit des neuen Verfahrens gegenüber den älteren. Außer Glykolsäure können auch andere substituierte oder unsubstituierte Carbonsäuren mit den beschriebenen Katalysatoren hydriert werden; dies sind z.B. Acetoxyessigsäure, Adipinsäure, Trifluoressigsäure, Pivalinsäure und auch aromatische Carbonsäuren wie z. B. Terephthalsäure und Naphthalsäure.

Die Katalysatoren werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen pulverförmig eingesetzt. Sie können aber auch tablettiert oder mit - gegebenenfalls als Träger dienenden - Inertmaterialien vermischt eingesetzt werden.

Als Träger kommen beispielsweise in Frage: Siliciumdioxid, Kieselgur, Titandioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Kohle, Thoriumoxid, Zirkonoxid, Siliciumcarbid, Spinelle, Aluminiumoxid, Magnesiumsilikat, Magnesiumsilikoacetat und andere Silikoacetate. Geeignet sind insbesondere die Silikoacetate zweiwertiger Metalle, wie z.B. Strontium-, Zink-, Cadmium-, Mangan-, Cobalt-, Nickelsilikoacetat, entweder rein oder im Gemisch mit Kieselsäure.

Die Träger können pulverförmig oder geformt sein, beispielsweise als Granulate, Pellets, Tabletten, Strangpresslinge, Sattelkörper, Ringe oder Wabenrohre.

Für den Fall, daß geträgerte oder mit Inertmaterialien vermischte Katalysatoren verwendet werden, liegt die Menge der katalytisch aktiven Substanzen im allgemeinen zwischen 0.1



und 50 Gew.-% der Gesamtmasse des Katalysators. Die Menge der Inertmaterialien (Träger) liegt somit im allgemeinen zwischen 99.9 und 50 % der Gesamtmasse des Katalysators.

Das Verhältnis der Elemente der Gruppe VIII zu denen der Gruppe VIIb bzw. der Gruppe Ib liegt zwischen 99.9 : 0.1 und 0.1 : 99.9, bevorzugt zwischen 10 : 1 und 1 : 10.

Die Katalysatoren können sowohl als Elemente wie auch als Verbindungen oder als Mischungen beider vorliegen. Demgemäß erfolgt auch die Herstellung der Katalysatoren so, daß man entweder geeignete Verbindungen direkt einsetzt, oder daß man diese Verbindungen mehr oder weniger weitgehend, ggf. bis zu den Elementen, reduziert.

Als Verbindungen kommen beispielsweise in Frage: die Oxide, Oxid-Hydrate, Carbonate, Nitrate, Boride, Carboxylate, (wie Acetate, Propionate, Butyrate), Chelate von 1.3-Diketoverbindungen (z.B. Enolate, wie Acetylacetonate, Benzoylacetonate, Acetessigesterverbindungen). Besonders geeignet sind die Carboxylate, Acetylacetonate, Oxide und Oxidhydrate. Aus technischen und wirtschaftlichen Gründen ist der Einsatz beispielsweise des Rheniums als Kaliumperrrhenat oder Rheniumheptoxid und der Einsatz beispielsweise des Palladiums als Palladium - (II) - acetat oder -acetylacetonat besonders bevorzugt, da diese Produkte im Handel erhältlich sind. Gold wird i. allg. als Kalium-, Magnesium-, oder Bariumacetoaurat auf die Träger aufgebracht.

Zur Herstellung beispielsweise von Palladium-Rhenium-Katalysatoren wird im allgemeinen eine Lösung eines Palladiumcarboxylats oder einer mit Carbonsäuren in Palladiumcarboxylat übergehenden Verbindung wie Palladiumoxidhydrat, Palladiumnitrat, Palladiumoxycarbonat oder eines Salzes einer 1.3-Diketoverbindung, wie Acetessigester oder Acetylaceton, in einer wasserfreien oder wasserhaltigen Carbonsäure zusammen mit Perrhenium-

säure oder ihren Salzen auf den Träger aufgebracht, und zwar durch Tränken, Tauchen oder Suspendieren des Trägers oder durch Aufsprühen. Die Carbonsäure wird dann durch Trocknen bei höheren Temperaturen im Vakuum oder bei Normaldruck entfernt. Der Katalysator kann nun direkt eingesetzt werden, vorzugsweise wird er aber in der Gas- oder Flüssigphase bei Temperaturen von 15 bis 200°C mit Reduktionsmitteln behandelt.

Als Carbonsäure sind alle flüssigen, im Vakuum unzersetzt verdampfbaren aliphatischen Carbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen geeignet. Bevorzugt sind Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure, insbesondere aber Essigsäure. Geeignet zur Herstellung eines der erfindungsgemäß beanspruchten Katalysatoren sind auch Lösungen in Aceton,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Methanol, oder Aceton/Wasser.

Die Lösungen der zur Herstellung der Katalysatoren verwendeten Verbindungen können getrennt auf die Träger aufgebracht werden. Vorteilhaft ist es jedoch, sie gemeinsam in einem geeigneten Lösungsmittel zu lösen.

Es ist aber beispielsweise auch möglich, zuerst eine der oben genannten Palladiumverbindungen auf den Träger aufzubringen und anschließend die Lösung der zweiten oder dritten Katalysatorkomponente, z. B. einer Rheniumverbindung aufzuziehen.

Eine etwaige Reduktion der aufgetragenen Verbindungen kann in flüssiger Phase, beispielsweise mit Hydrazinhydrat, durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es jedoch, bei höheren Temperaturen, z. B. von 100-200°C in der Gasphase mit reduzierenden Gasen wie Wasserstoff, Methanol, Formaldehyd, Äthylen, Propylen, Butenen zu reduzieren. Als besonders günstig erwies sich eine anfänglich starke Verdünnung der reduzierenden Gase mit Inertgasen, wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Edelgasen und eine mit fortschreitender Reduktion erfolgende Steigerung der Konzentration des Reduktionsmittels, so daß die Reduktion beispielsweise in reinem Wasserstoff beendet wird. Die Reduktion

kann sowohl in einer getrennten Vorrichtung wie auch in derselben Apparatur, die zur Umwandlung von Glykolsäure in Äthylenglykol verwendet wird, erfolgen.

Die Katalysatoren können manchmal pyrophor sein, dann müssen sie entsprechend behandelt werden. Insbesondere in diesen Fällen ist eine Reduktion des Katalysators und die anschließende Umsetzung der Glykolsäure in ein und derselben Apparatur von Vorteil. Im allgemeinen sind die Katalysatoren aber gegenüber Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen (Luft) überraschend stabil, vor allem, wenn sie auf Silicoacetatträgern aufgebracht sind.

Für den technischen Betrieb ist bei dem erfindungsgemäßen, einstufigen Direktverfahren zur Herstellung von Äthylenglykol aus Glykolsäure weiter von großer Bedeutung, daß praktisch keine Nebenprodukte wie Polyglykoläther gebildet werden, die die weitere Verarbeitung erschweren und die Wirtschaftlichkeit stark absenken würden.

Zur optimalen Gestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im allgemeinen bei erhöhten Drucken und Temperaturen gearbeitet.

Dabei liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise im Bereich von 130 - 250°C. Der Reaktionsdruck liegt im allgemeinen zwischen 50 und 500 bar. Bevorzugt ist der Bereich von 100 - 350 bar.

Der zur Hydrogenolyse der Glykolsäure eingesetzte Wasserstoff wird im allgemeinen in größerem stöchiometrischen Überschuß verwendet. Nicht umgesetzter Wasserstoff kann in die Reaktion zurückgeführt werden. Der Wasserstoff kommt im allgemeinen technisch rein zum Einsatz. Beimengungen von Inertgasen, z.B. Stickstoff, stören jedoch den Reaktionsablauf nicht.

Die Reaktion kann sowohl kontinuierlich wie diskontinuierlich ausgeführt werden.

Die Reaktionszeit bei dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt im allgemeinen zwischen 5 Minuten und 8 Stunden. Z. B. beträgt

sie etwa 1 - 6 Stunden, wenn diskontinuierlich im Autoklaven gearbeitet wird.

Pulverförmige Katalysatoren können nach Beendigung des Versuchs abfiltriert oder abzentrifugiert und erneut, ohne merkliche Aktivitätsverluste wieder verwendet werden.

Beim kontinuierlichen Arbeiten, z. B. im gefluteten Reaktor oder in der Rieselfase, werden im allgemeinen tablettierte oder auf Trägern aufgebrachte Katalysatoren verwendet. Hierbei haben sich granuliert Kohle bzw. ein mit Essigsäure teilweise vom Magnesium befreites granuliertes Magnesiumsilikat (Magnesiumsilikoacetat) besonders bewährt.

Aber auch Silikoacetate anderer Elemente, bevorzugt zweiwertiger Elemente, sind in diesen Fällen als Träger besonders geeignet.

Ein geeigneter Träger wird beispielsweise auf folgende Weise erhalten:

Käufliches Magnesiumsilikat, z.B. ein Mineral der folgenden Zusammensetzung

56 - 60 % Si O <sub>2</sub>	0.5 - 1.3 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
22 - 22,5 % Mg O	0.2 % TiO <sub>2</sub>
1.2 - 3.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5 % CO <sub>2</sub>
1.9 - 4.3 Ca O	
1 % Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	

wird mit Essigsäure behandelt. Man erhält einen Katalysator-träger, dessen Zusammensetzung nach Analyse folgende war:

68,5 % Si O <sub>2</sub>
14 % MgO
13.4 % CH <sub>3</sub> COOH (berechnet als Acetat)
3.6 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.5 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

und dessen Porenvolumen zwischen 0.7 und 1.2 ml/g liegt, dessen Schüttgewicht 0.4 bis 0.69 g/ml beträgt.

Entsprechend lassen sich auch aus anderen natürlichen oder

synthetischen Silikaten, die entsprechenden Silikoacetate herstellen.

Besonders geeignet sind außer Magnesiumsilikat synthetisches Calciumsilikat, das im Handel erworben werden kann. Statt Essigsäure kann man auch Essigsäure/Wasser, Essigsäure/Methanol oder Essigsäure/Aceton verwenden.

Bei der praktischen Ausführung der Hydrogenolyse können die für Hydrierungen bekannten Lösungsmittel, wie z.B. Dioxan, Tetrahydrofuran oder andere cyclische oder offenkettige Äther, wie z.B. Tetrahydropyran oder Diäthyläther verwendet werden. Geeignet sind auch Polyalkylenglykoldialkyläther, z.B. Tetramethylenglykoldibutyläther, Tetramethylenglykoldipentyläther, Tetraäthylenglykoldimethyläther, Tetraäthylenglykoldiäthyläther und Diäthylenglykoldibutyläther oder Gemische dieser Lösungsmittel. Bewährt haben sich insbesondere Dioxan und Tetrahydrofuran. Aber auch andere Lösungsmittel wie Wasser sind geeignet.

Der Gehalt an Glykolsäure in der Ausgangslösung liegt im allgemeinen zwischen 5 und 60 %. Besonders bewährt hat sich z.B. der Einsatz von Glykolsäure als 10 - 40 %ige Lösung in 1.4-Dioxan oder THF. Die zur Hydrierung benötigte Katalysatormenge liegt im allgemeinen bei 0.5 bis 40 % der Glykolsäure-Menge, bzw. bei etwa 0.2 - 25 % bezogen auf den Gesamteinsatz (Glykolsäure und Lösungsmittel), wenn diskontinuierlich gearbeitet wird.

Glykolsäure kann aber auch ohne Lösungsmittel eingesetzt werden.

Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgt im allgemeinen durch fraktionierte Destillation.

Von den verschiedenen Verfahrensweisen hat sich z.B. bei der diskontinuierlichen Herstellung von Äthylenglykol folgende Methode besonders bewährt:

Eine Lösung von Glykolsäure in 1.4-Dioxan wird zusammen mit dem Katalysator in einen Hochdruckautoklaven gegeben, dann wird Wasserstoff zugegeben und das Reaktionsgemisch erhitzt. Nach Ende der Reaktion wird abgekühlt, der Katalysator abgetrennt und die Mischung fraktioniert destilliert.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung des Verfahrens.

### Beispiel 1

Es werden 30g Palladium-(II)-acetat und 4 g Rheniumheptoxid in 600 ml Eisessig gelöst und 100 g Kieselgur (rein, mit Salzsäure gewaschen) zugegeben. Der Katalysator wird im Wasserstrahlvakuum in einem Rotationsverdampfer bei 60°C getrocknet, dann unter Normaldruck in einem Stickstoffstrom langsam auf 200°C aufgeheizt und mit 5 % Wasserstoff im Stickstoff 4 Stunden reduziert. Das Abkühlen erfolgt unter Stickstoff.

0,2 Mol Glykolsäure (15.2 g) werden in 100 ml Dioxan (103 g) gelöst. Die Lösung wird zusammen mit 5 g des Katalysators, der 10.6 % Palladium und 2.3 % Rhenium enthält, in einen 11-Hochdruckschüttelautoklaven aus V-4-A Stahl eingebracht. Nach Verschließen des Autoklaven wird Wasserstoff zugegeben, bis der Innendruck 200 bar erreicht hat, die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt und innerhalb 45 Minuten auf 172°C hochgeheizt. Nach ca. 6 Stunden wird die Reaktion unterbrochen, und das Reaktionsgemisch abgekühlt. Nach Abtrennen des Katalysators erhält man 116.3 g einer wasserklaren, farblosen Reaktionslösung, die 9.9 % (11.61 g) Äthylenglykol, entsprechend einer Ausbeute von 93.6 % d. Th. enthält. Außer Glykol und dem Lösungsmittel Dioxan lassen sich Wasser, sowie eine kleine Menge an Äthanol (0.3 g) nachweisen. Ausgangsmaterial (Glykolsäure) ist nicht mehr vorhanden.

### Beispiel 2

Man löst 15.2 g Glykolsäure in 100 ml Dioxan. Die Lösung wird zusammen mit 5.3 g des in Beispiel 1 bereits benutzten, abfiltrierten und noch leicht feuchten Katalysators, wie in Beispiel 1 beschrieben, umgesetzt.

Man erhält 115.8 g einer wiederum farblosen, wasserklaren Lösung, die 9.7 % (11.23 g) Äthylenglykol, entsprechend 90.5 % d. Th. Ausbeute enthält.

### Beispiel 3

Ein natürliches Magnesiumsilikat von 3 - 4 mm Körnung wird mit 50 %iger Essigsäure solange gekocht, bis kein Magnesium mehr in Lösung geht. Nach dem Trocknen werden 500 g dieses Trägers mit einer Lösung von 22 g Palladiumacetat und 3.1 g Rheniumheptoxyd in 400 ml Essigsäure getränkt, im Rotationsverdampfer bei 60°C und Wasserstrahlvakuum getrocknet und bei 200°C unter Normaldruck mit Wasserstoff/Stickstoff (5 %, 95 %) reduziert.

0.2 Mol Glykolsäure (15.2 g) werden in 100 ml Dioxan (103 g) gelöst. Die Lösung wird zusammen mit 5 g des granulierten Katalysators, der 2 % Palladium und 0.46 % Rhenium enthält, in einen 0.5 Liter Magnethubrührautoklaven aus V-4-A-Stahl gegeben.

Man verschließt den Autoklaven, gibt Wasserstoff zu, bis der Druck 195 bar erreicht hat und heizt unter ständigem Rühren rasch auf 165°C. Nach ca. 5 Stunden wird die Reaktion abgebrochen, dann wird auf 20°C abgekühlt und der Katalysator durch Filtrieren vom Reaktionsgemisch abgetrennt.

Man erhält 114 g einer klaren farblosen Lösung, die laut gaschromatografischer Analyse, 9.56 % (109 g) Äthylenglykol, entsprechend 87.8 % d. Th. Ausbeute, enthält.

### Beispiel 4

Es werden 50 g mit Salzsäure gewaschener Kieselgur in einem Rotationsverdampfer mit einer Lösung von 15 g Palladiumacetat in 400 ml Eisessig und 5 g Silbernitrat in 80 ml Wasser versetzt, bei 60°C im Wasserstrahlvakuum getrocknet und dann bei 200°C unter Normaldruck mit Wasserstoff/Stickstoff (5 %, 95 %) reduziert.

0.2 Mol Glykolsäure (15.2 g) werden in 112 ml Tetrahydrofuran (100 g) gelöst. Die Lösung wird zusammen mit 4 g des pulverförmigen Katalysators, der 10 % Palladium und 4 % Silber enthält, in einen 0.5 Liter Magnethubrührautoklaven gegeben. Man



spült kurz mit Wasserstoff und gibt dann Wasserstoff zu, bis der Druck 178 bar erreicht hat. Innerhalb einer halben Stunde heizt man dann auf 240°C hoch und läßt 5 1/2 Stunden reagieren.

Nach dieser Zeit wird abgekühlt und der Katalysator mit einer Zentrifuge abgetrennt. Die erhaltene, wasserklare Reaktionslösung (108 g) enthält 9.3 % oder 10.44 g Äthylenglykol, entsprechend einer Ausbeute von 80.9 % d. Th. Daneben lassen sich gaschromatografisch geringe Mengen Äthanol (0.1 % i. d. Reaktionslösung) und Spuren n-Butanol nachweisen.

#### Beispiel 5

Es werden 9.3 g Platinacetat und 2.2 g Rheniumheptoxyd im 300 ml Eisessig gelöst, mit 50 g gewaschener Kieselgur versetzt und im Rotationsverdampfer bei 60° unter Wasserstrahlvakuum getrocknet. Dann reduziert man bei Normaldruck und 200°C mit Wasserstoff/Stickstoff (5 %, 95 %) 4 Stunden und läßt unter Stickstoff abkühlen.

0.5 Mol Glykolsäure (38.02 g) werden in 100 ml Dioxan (103 g) gelöst. Zur Lösung gibt man 5 g des pulverförmigen Katalysators, der 10 % Platin und 3 % Rhenium enthält, und hydriert das Gemisch nach Aufpressen von 210 bar Wasserstoff bei 175°C in einem Hochdruckschüttelautoklaven.

Nach 4 1/2 stündiger Reaktionszeit wird rasch abgekühlt, der Katalysator abfiltriert und die Reaktionslösung gaschromatografisch analysiert. Man erhält 138.3 g Reaktionslösung, die 20.5 % (28.35 g) Äthylenglykol, entsprechend 91.4 % d. Th. Ausbeute, enthalten.

#### Beispiel 6

Es werden 4.4 g Rutheniumchloridhydrat ( $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) und 0.5 g Rheniumheptoxyd in 50 ml Wasser gelöst, mit 15 g gewaschener

Kieselgur versetzt und im Rotationsverdampfer getrocknet. Anschließend wird der Katalysator in einem Glasrohr unter 12 Nl Stickstoff/Stunde auf 100°C aufgeheizt, dann Wasserstoff/Stickstoff (4:96) zugegeben und binnen 4 h auf 200°C aufgeheizt, unter Wasserstoff/Stickstoff (17:83) auf 325°C, unter Wasserstoff/Stickstoff (30:70) auf 350°C aufgeheizt und dann 1 Stunde unter reinem Wasserstoff reduziert.

0.5 Mol Glykolsäure (38.02 g) werden in 100 g Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung gibt man mit 2.5 g des pulverförmigen Katalysators, der 10 % Ruthenium und 2.3 % Rhenium enthält, in einen Hochdruckschüttelautoklaven, preßt Wasserstoff auf (205 bar) und heizt rasch auf 215 °C.

Nach 3 1/2 stündiger Reaktionszeit erhält man 136 g einer klaren, ganz schwach gelblich gefärbten Reaktionslösung, die 28.5 g, entsprechend 91.9 % d. Th., Glykol enthalten.

Daneben können gaschromatografisch Spuren n-Butanol, sowie ca. 0.2 g Äthanol nachgewiesen werden.

#### Beispiel 7

Es werden 6 g Rhodiumacetat und 1 g Rheniumheptoxyd in 100 ml Essigsäure gelöst, mit 25 g gewaschener Kieselgur versetzt und im Rotationsverdampfer bei 60°C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Anschließend wird unter Normaldruck mit 1 % Wasserstoff in Stickstoff bei 200°C 8 Stunden reduziert.

0.2 Mol Glykolsäure (15.21 g) werden zusammen mit 100 ml Dioxan und 1.9 g des Katalysators, der 10 % Rhodium und 2.3 % Rhenium enthält, in einen Hochdruckschüttelautoklaven gegeben. Man preßt Wasserstoff auf (183 bar) und heizt auf 238°C. Nach 6 Stunden wird die Reaktion unterbrochen, der feinverteilte Katalysator abzentrifugiert und die Lösung (112 g) gaschromatografisch analysiert. Sie enthält 9.3 g (74.9 % d. Th.) Äthylenglykol.

#### Beispiel 8

Es werden 3.6 g Palladiumacetat, 0.27 g Silberacetat und 0.22 g Rheniumheptoxyd im 100 ml Essigsäure gelöst, mit 15 g gewaschener Kieselgur versetzt und im Rotationsverdampfer bei 60°C unter Wasserstrahlvakuum getrocknet. Anschließend wird mit Wasserstoff/Stickstoff (5 %, 95 %) bei Normaldruck und langsam auf 200°C steigenden Temperaturen reduziert.

4.5 g des Katalysators, der 10 % Palladium, 1 % Silber und 1 % Rhenium enthält, werden zu einer Lösung von 0.5 Mol (38.02 g) Glykolsäure in 90 ml Dioxan und 10 ml Wasser gegeben und das Gemisch in einen mit Silberauskleidung versehenen Autoklaven eingebracht. Man preßt 175 bar Wasserstoff auf und heizt unter Rühren auf 155°C. Nach 4 stündiger Reaktionszeit erhält man 132 g Reaktionslösung, die 28.9 g Äthylenglykol, entsprechend 93.5 % d. Th., enthalten.

#### Beispiel 9

Ein natürlich vorkommendes Magnesiumsilikat mit der Körnung 3 - 4 mm wird solange mit 30 %iger Essigsäure gekocht, bis kein Magnesiumacetat mehr in Lösung geht. 500 g dieses Trägers werden mit einer Lösung von 150 g Palladiumacetat und 20 g Rheniumheptoxyd in 3 l Essigsäure wiederholt getränkt und getrocknet, bis die ganze Lösung aufgebracht ist. Dann wird unter langsam auf 200° ansteigender Temperatur mit 1 % Wasserstoff im Stickstoff reduziert.

0.2 Mol Glykolsäure (15.21 g) werden in 100 ml Dioxan gelöst. Hierzu gibt man 3 g des granulierten (3 - 4 mm Korngröße) Katalysators, der 10 % Pd und 2.3 % Rhenium enthält und hydriert das Gemisch unter 193 bar Wasserstoffdruck bei 160°C in einem 11-V4A-Schüttelautoklaven. Nach 5 stündiger Reaktionszeit erhält man 114 g Reaktionslösung, die 11.2 g Äthylenglykol enthalten.

#### Beispiel 10

Es werden 1.5 g Silbernitrat und 0.4 g Rheniumheptoxyd in 50 ml Aceton gelöst, mit 10 g gewaschener Kieselgur versetzt, im Rotationsverdampfer getrocknet und mit Wasserstoff/Stickstoff (1 %, 99 %) bei 200°C reduziert.

0.2 Mol Glykolsäure werden in 100 g Tetrahydrofuran gelöst. Hierzu gibt man 5 g des Katalysators, der 10 % Silber und 2.7 % Rhenium enthält, und hydriert das Gemisch unter 210 bar Wasserstoff bei 228°C in einem Hochdruckautoklaven. Nach 6 stündiger Reaktionszeit erhält man 109 g Reaktionslösung, die 8.3 g Äthylenglykol (66.9 % d. Th.) enthalten.

#### Beispiel 11

Es werden 10 g Aktivkohlegranulat der Körnung 1 - 3 mm mit einer Lösung von 3 g Rutheniumchloridhydrat und 0.34 g Rheniumheptoxyd im 9 ml Wasser getränkt, bei 60°C getrocknet und unter langsam auf 250°C steigenden Temperatur mit 1 % Wasserstoff/Stickstoff (1 %, 99 %) reduziert.

Man löst 0.5 Mol Glykolsäure (38.02 g) in einer Mischung von 80 g Tetrahydrofuran und 20 g Wasser. Hierzu fügt man 4.8 g des granulierten Katalysators, der 10 % Ruthenium und 2.3 % Rhenium enthält, gibt das Gemisch in einem mit Silberauskleidung versehenen Autoklaven, preßt 168 bar Wasserstoff auf und heizt innerhalb von 45 Minuten auf 158°C. Nach 2 stündiger Reaktionszeit wird der Versuch unterbrochen, rasch abgekühlt und das Reaktionsgemisch vom Katalysator abgetrennt.

Man erhält 134 g Reaktionslösung, die 29.1 g Äthylenglykol (93.8 % d. Th.) enthalten.

#### Beispiel 12

Es werden 3.6 g Palladiumacetat und 0.044 g Rheniumheptoxyd in 75 ml Eisessig gelöst, mit 15 g gewaschener Kieselgur versetzt und im Rotationsverdampfer unter Wasserstrahlvakuum bei 60°C

2715666

getrocknet. Anschließend wird bei Normaldruck mit Wasserstoff/Stickstoff (5:95) unter langsam auf 200°C ansteigender Temperatur reduziert.

0.2 Mol Glykolsäure (15.21 g) werden in 100 ml Dioxan gelöst. Zur Lösung gibt man 5 g des pulverförmigen Katalysators, der 10 % Palladium und 0.2 % Rhenium enthält, bringt das Gemisch in einen Autoklaven, preßt 185 bar Wasserstoff auf und heizt auf 220°C. Nach 2 1/2 Stunden wird die Reaktion abgebrochen und das Gemisch vom Katalysator abfiltriert.

Man erhält 107.5 g Filtrat, die 6.3 g Äthylenglykol (51 % d. Th.) enthalten.

#### Beispiel 13

Es werden 1.85 g Palladiumacetat, 0.28 g Bariumacetoaurat und 0.02 g Rheniumheptoxyd in 50 ml Eisessig gelöst, mit 10 g gewaschenem Mangansilikat versetzt und im Rotationsverdampfer bei 60°C und Wasserstrahlvakuum getrocknet. Anschließend wird mit Wasserstoff/Stickstoff (1:99) unter langsam auf 200°C ansteigender Temperatur reduziert.

0.2 Mol Glykolsäure (15.21 g) werden in 100 g Tetrahydrofuran gelöst und in Gegenwart von 1.5 g des Katalysators, der 8 % Palladium, 1 % Gold und 0.1 % Rhenium enthält, in einem Autoklaven bei 195°C unter 185 bar Wasserstoff hydriert.

Man erhält nach 1.5 stündigen Reaktionszeit und Abfiltrieren des Katalysators 110.8 g Reaktionslösung, die 8,8 % Äthylenglykol (9.75 g; 78.6 % d. Th.) enthalten.

#### Beispiel 14

Man bringt 1000 ml des in Beispiel 9 beschriebenen Katalysators, die 10 % Palladium und 2.3 % Rhenium auf dem granulierten Silicoacetatträger (3 - 4 mm Korngröße) enthalten, in die Mitte eines Reaktionsrohres von 2 m Länge und 5 cm Innendurchmesser ein.

Am unteren Ende des Reaktors werden stündlich 500 g einer Lösung, die 152 g Glykolsäure gelöst in Tetrahydrofuran enthalten,

809841/0453

eingepumpt. Gleichzeitig wird Wasserstoff mit einem Druck von 340 bar, ebenfalls am unteren Ende des Reaktors, mit etwa  $1.8 \text{ Nm}^3/\text{h}$  zugegeben. Man heizt innerhalb von etwa 1.5 Stunden auf die Reaktionstemperatur von  $165^\circ\text{C}$  und nimmt am oberen Ende des Reaktors kontinuierlich Reaktionsprodukt und überschüssigen Wasserstoff ab.

Nach Trennung von Gas und flüssigem Reaktionsprodukt in einem unter Apparatedruck stehenden Abscheider wird das Reaktionsgemisch aufgefangen und analysiert.

Man erhält stündlich etwa 485 - 520 g Reaktionslösung, die ca. 100 - 105 g Glykol enthalten (80 - 85 % d. Th. Ausbeute). Nach einer Betriebszeit von etwa 300 Stunden wies der Katalysator noch die gleiche Aktivität auf. Palladium und Rhenium konnten in den Austrägen nicht nachgewiesen werden.

#### Beispiel 15

Ein handelsübliches Calciumsilikat in Pulverform wird mit 2 % Kaolin gemischt, tabelttiert und bei  $800^\circ\text{C}$  gebrannt. Diese Tabletten werden mit 30 %iger Essigsäure ausgekocht, bis kein Calcium mehr in Lösung geht und nach dem Trocknen auf eine Größe von 2 - 3 mm zerkleinert. 10 g dieses Trägers werden mit einer Lösung von 0.7 g Palladiumacetat und 0.08 g Rheniumheptoxyd in 8 ml Eisessig getränkt und wie in Beispiel 1 getrocknet und reduziert.

2 g des granulierten Katalysators, der 3 % Palladium und 0.6 % Rhenium enthält, werden zusammen mit einer Lösung von 22.8 g Glykolsäure in 100 ml Dioxan in einen Autoklaven gegeben. Man preßt 150 bar Wasserstoff auf und heizt auf  $145^\circ\text{C}$ . Nach einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden wird die Umsetzung abgebrochen und der Katalysator abfiltriert. Man erhält 118.3 g Reaktionslösung, die 16.9 g Äthylenglykol enthalten.

#### Beispiel 16

15 g Kieselgur werden mit einer Lösung von 2.2 g Rheniumheptoxyd und 0.47 g Palladium-(II)-acetat in 50 ml Essig-

2715666

säure versetzt, und im Rotationsverdampfer bei 60°C im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Hierauf wird in einem Röhrenofen unter 12 Nl Stickstoff pro Stunde auf 100°C aufgeheizt und dem Stickstoff 1 Nl/h Wasserstoff zugegeben. In 4 Stunden wird auf 200°C aufgeheizt, der Stickstoff durch Wasserstoff (15 Nl/h) ersetzt, dann wird 3 h bei 250°C reduziert.

Eine Lösung von 15 g Glykolsäure in 100 ml Dioxan wird zusammen mit 5 g des Katalysators, der 10 % Rhenium und 0.1 % Palladium enthält, in einen 1 Liter Schüttelautoklaven gegeben.

Man preßt 185 bar Wasserstoff auf, heizt auf 241°C und läßt bei dieser Temperatur ca. 4 Stunden reagieren.

Nach dieser Zeit wird der Versuch abgebrochen. Man erhält 111 g wasserklare Reaktionslösung, die 9,9 g (80 % d. Th.) Glykolsäure enthalten.

809841/0453

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**